

## Секція 1: Технологія органічних речовин та палива

---

### **МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ РЕАКТОРА СИНТЕЗУ МЕТАНОЛУ З УРАХУВАННЯМ ПОВЕРХНЕВОГО МЕХАНІЗМУ СИНТЕЗУ**

Озорнін О. Ю., інженер кафедри ТОРПіП

Науковий керівник: проф., д. т. н. Поркуян О. В.

*Технологічний інститут СХУ ім. В. Даля (м. Сєвєродонецьк)*

Мета роботи — визначення математичної моделі реактора синтезу метанолу з урахуванням поверхневого механізму синтезу. Об'єкт дослідження у межах роботи – реактор синтезу виробництва метанолу ПАТ «Сєвєродонецьке об'єднання АЗОТ».

Початковим етапом визначення математичної моделі хіміко-технологічного процесу є вивчення його механізму та визначення кінетичних закономірностей, які його характеризують [1].

Для визначення математичної моделі процесу синтезу метанолу у межах даної роботи за основу взятий механізм синтезу метанолу [2, 3], який базується на уявленні, що ключовим компонентом у процесі синтезу є моноксид вуглецю CO, який адсорбується на поверхні каталізатору з утворенням позитивно зарядженого хемосорбованого комплексу. Водень, за умов високих тиску та температури, взаємодіючи з поверхнею каталізатору набуває ефективний негативний заряд; при цьому відбувається послаблення внутрішнього зв'язку у адсорбованій молекулі CO з подальшим впровадженням активованого водню з утворенням проміжних хемосорбованих комплексів та відщепленням утвореної молекули метанолу від поверхні каталізатору.

Формування кінетичних рівнянь хіміко-технологічного процесу також є важливим етапом складання його математичного опису. Ці рівняння повинні адекватно описувати швидкість реакцій при заданих умовах: тиску, температурі, складі реакційної суміші. Вид кінетичних рівнянь математичної моделі залежить від прийнятого за основу механізму перетворення компонентів на поверхні каталізатору.

Для прийнятого у межах даної роботи механізму синтезу метанолу вже розроблена певна кількість кінетичних моделей; у якості найбільш підходящої та повної обрана модель [4]. Значення швидкості основних реакцій – цільової реакції синтезу метанолу ( $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}$ ) (1), реакцій гідрогенізації діоксиду вуглецю  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ) (2, 3) та побічної реакції утворення диметилового ефіру (4) для даної моделі мають наступний вигляд:

$$r_A = \frac{k_A \cdot K_{\text{CO}} \cdot K_{\text{H}_2}^2 \cdot K_{\text{CH}_3\text{CO}} (P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2 - P_{\text{CH}_3\text{OH}} / K_{\text{FA}})}{(1 + K_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}}) \cdot (1 + K_{\text{H}_2}^{0.5} \cdot P_{\text{H}_2}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}})}, \quad (1)$$

$$r_B = \frac{k_B \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot K_{\text{H}_2}^{0.5} \cdot (P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2} - P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{FB}}) / P_{\text{H}_2}^{0.5}}{(1 + K_{\text{H}_2}^{0.5} \cdot P_{\text{H}_2}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot (1 + K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2})}, \quad (2)$$

$$r_C = \frac{k_C \cdot K_{\text{CO}_2} \cdot K_{\text{H}_2} \cdot K_{\text{CH}_3\text{CO}} (P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}^2 - P_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{FC}})}{(1 + K_{\text{H}_2}^{0.5} \cdot P_{\text{H}_2}^{0.5} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot (1 + K_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2})}, \quad (3)$$

$$r_{\text{DME}} = \frac{k_{\text{DME}} \cdot K_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 \cdot (C_{\text{CH}_3\text{OH}}^2 - ((C_{\text{H}_2\text{O}} \cdot C_{\text{DME}}) / K_{\text{P,DME}}))}{(1 + 2 \cdot \sqrt{K_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot C_{\text{CH}_3\text{OH}}} + K_{\text{H}_2\text{O,DME}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}})^4}, \quad (4)$$

де  $k_*$  – константа швидкості відповідної реакції, 1/с;  $K_*$  – константа рівноваги за відповідним компонентом;  $P_*$  – парціальний тиск відповідного компонента;  $C_*$  – мольна концентрація відповідного компонента, моль/м<sup>3</sup>.

Авторами роботи [6] були отримані кінетичні параметри для наведеної вище моделі. Було підтверджено, що лімітуючою стадією процесу синтезу метанолу є активація водню у приповерхневому шарі каталізатору. Значення константи швидкості цієї стадії є значно меншим за значення константи швидкості адсорбції CO. Взаємодія поверхневих сполук перебігає значно швидше, ніж адсорбція газів на поверхні каталізатора.

При визначенні моделі допускається припущення, що процес перебігає у кінетичній області.

Таким чином, швидкість процесу визначається швидкістю хімічних реакцій на поверхні каталізатору, які мають математичний вираз згідно з рівняннями (1)–(4).

Модель реактора складається з урахуванням того, що у шарі каталізатора реалізується режим ідеального витіснення.

Отже, математична модель процесу синтезу метанолу у шарі каталізатору у стаціонарному режимі визначається системою рівнянь матеріального та теплового балансу:

$$u \cdot \frac{dC_i}{dL} = \sum_{j=1}^n (\pm r_j), \quad (5)$$

$$u \cdot \rho \cdot C_p \cdot \frac{dT}{dL} = \sum_{j=1}^n (\pm r_j \cdot Q_j), \quad (6)$$

де  $i$  – порядковий номер компонента;  $j$  – порядковий номер реакції;  $C$  – мольна концентрація компонента, моль/м<sup>3</sup>;  $u$  – лінійна швидкість, м/с;  $L$  – координата реакційної зони;  $n$  – загальна кількість реакцій механізму перетворення;  $\rho$  – густина реакційної суміші, кг/м<sup>3</sup>;  $C_p$  – питома теплоємність реакційної суміші, Дж/(кг·К);  $T$  – температура реакційної суміші, К;  $Q$  – тепловий ефект реакції, Дж/моль.

У якості моделюючого алгоритму розв'язання диференціальних рівнянь моделі пропонується метод Ейлера [5]. Алгоритм дозволяє визначити залежність мольних концентрацій вихідних компонентів та продуктів від координати довжини шару з урахуванням інших параметрів (тиск, температура, об'ємні витрати, діаметр шару каталізатору).

#### Література

- 1 Караваев М.М. Технология синтетического метанола. – М.: Химия, 1984. – 240 с.
- 2 Караваев М.М., Мастеров А.П. Производство метанола. – М.: Химия, 1973. – 160 с.
- 3 Кравцов А.В., Попок Е.В., Юрьев Е.М. Изучение механизма превращения СО на Zn-Cu-Al-катализаторе с помощью квантово-химических расчетов // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 3, №3. – С. 69–72.
- 4 Lim H.W., Park M.J., Kang S.H. Modeling of the kinetics for methanol synthesis using Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalyst: influence of carbon dioxide during hydrogenation // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – Vol. 23, № 48. – P. 10448–10455.
- 5 Попок Е. В., Юрьев Е. М., Кравцов А. В. Моделирование промышленного реактора низкотемпературного синтеза метанола // Химические науки. Фундаментальные исследования. – 2012. – №3. – С. 446–451.
- 6 Graaf G.H., Scholtens H., Stamhuis E.J. Intra-particle diffusion limitations in low-pressure methanol synthesis // Chemical Engineering Science. – 1990. – Vol. 45, № 4. – P. 773–783.